

Über die Krystallformen der ameisensauren Salze.

Von Dr. A. Handl,

k. k. supplirendem Professor der Physik an der Universität zu Lemberg.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1860.)

Die Krystallformen mehrerer ameisensaurer Salze wurden untersucht von Heusser (Pogg. Ann. 83), Bernhardt, Kopp und Pasteur, deren Beobachtungen in Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie S. 274 ff. zusammengestellt sind; ferner sind zwei solche in den Sitzungsberichten der kais. Akademie, Bd. XXXII, S. 252, und XXXVII, S. 388, von mir beschrieben und abgebildet worden. Die Untersuchung einiger schöner Krystalle von ameisensaurem Manganoxydul, welche ich der Güte des Herrn Karl R. v. Hauer verdanke, veranlasste mich, die Formen einiger anderer, bisher untersuchten Verbindungen der Ameisensäure mit dieser und unter einander zu vergleichen, und ich lege in Folgendem das Ergebniss dieser Vergleichung vor.

Die bisher gemessenen Salze scheiden sich ihrer chemischen Formel nach in drei Gruppen:

- a) wasserfreie, und zwar: Baryt, Bleioxyd, Kalk, Lithion;
- b) mit zwei Äquivalenten Krystallwasser, und zwar: Strontian, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kadmiumoxyd, dann die isomorphen Mischungen: Zinkoxydbaryt, Manganoxydulbaryt, Kadmiumoxydbaryt;
- c) Kupferoxyd, mit vier Äquivalenten Krystallwasser und einige isomorphe Doppelsalze desselben.

Die Mitglieder der dritten Gruppe bleiben vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen.

1. Ameisensäurer Baryt. $BaO.FeO_3$.

Rhombisch, $a : b : c = 1 : 0.8638 : 0.7650$ (Heusser).

Beobachtete Formen: Pinakoid: $b = \{100\}$, Prisma: $p = \{101\}$,
Domen: $q = \{110\}$, $q^2 = \{210\}$, $r = \{011\}$; Theilbarkeit parallel $\{110\}$.

Die vornehmsten Winkel der Normalen sind:

	Gemessen	Gerechnet
(110) (100)	—	49° 11'
(110) (010)	—	40 49
(210) (100)	29° 36'	—
(210) (010)	—	60 24
(101) (100)	32 33	—
(101) (001)	—	37 25
(011) (010)	—	48 28
(011) (001)	41 32	—

Siehe die Projection Fig. 1.

2. Ameisensaures Bleioxyd. $PbO.FeO_3$.

Rhombisch, isomorph dem Vorigen, $a : b : c = 1 : 0.8438 : 0.7416$.

Beobachtete Formen: Pinakoide: $b = \{100\}$, $c = \{010\}$,
Prisma: $p = \{101\}$, Domen: $q = \{110\}$, $r = \{011\}$; besondere
Theilbarkeit nicht beobachtet. Herrschende Dimension die Richtung
 b , also die Form $\{101\} \{100\}$.

Die vornehmsten Winkel der Normalen sind:

	Gemessen	Gerechnet
(110) (100)	—	49° 30'
(110) (010)	—	40 10
(101) (100)	33° 26'	—
(101) (001)	—	36 34
(011) (010)	—	48 41
(011) (001)	41 19	—

Siehe die Projection Fig. 2.

3. Ameisensäurer Kalk. $CaO.FeO_3$.

Rhombisch, $a : b : c = 1 : 0.7599 : 0.4671$ (Heusser).

Beobachtete Formen: Pinakoide: $a = \{010\}$, $b = \{100\}$,
Prisma: $p = \{210\}$, Orthotype: $o = \{111\}$, $o^2 = \{221\}$.

Ich setze aber: $a' : b' : c' = 1 : 0.7599 : 0.7006$, nämlich
 $a' = a$, $b' = b$, $c' = \frac{3}{2} c$, so ändern sich nur die Symbole der
Orthotype in: $o = \{223\}$, $o' = \{443\}$; und es ist jetzt die Grund-

gestalt dieser Verbindung nahe übereinstimmend mit der der beiden vorhergehenden.

Die vornehmsten Winkel der Normalen sind:

	Gemessen	Gerechnet
(210) (100)	33° 30'	33° 21'
(210) (010)	—	56 39
(223) (100)	68 18	—
(223) (010)	60 53	—
(223) (001)	—	44 7
(443) (100)	59 47	59 29
(443) (010)	—	48 3
(443) (001)	—	62 44

Siehe die Projection Fig. 3.

4. Ameisensaures Lithion. $\text{LiO} \cdot \text{FoO}_3$.

Rhombisch, $a : b : c = 1 : 0 \cdot 6510 : 0 \cdot 4845$.

Beobachtete Formen: Pinakoid: $\{100\}$, Prisma: $\{110\}$,

Domen: $\{011\}$, $\{201\}$, Orthotyp: $\{111\}$.

Ich gebe nun den Krystallen folgende Deutung und Bezeichnung:

Rhombisch, $a' : b' : c' = 1 : 0 \cdot 7680 : 0 \cdot 7442$, dabei ist: $a' = b$,

$b' = \frac{a}{2}$, $c' = c$, und die Symbole der beobachteten Formen werden:

Pinakoid: $\{010\}$,	früher	$\{100\}$,
Prisma: $\{101\}$,	„	Doma $\{011\}$,
Doma: $\{011\}$,	„	$\{201\}$,
„ $\{210\}$,	„	Prisma $\{110\}$,
Orthotyp: $\{212\}$,	„	$\{111\}$.

Es ist somit auch die Grundform dieses Satzes auf die der drei vorhergehenden zurückgeführt, und zeigt nur eine unbedeutende Abweichung von denselben.

Es sind die vornehmsten Winkel der Normalen:

	Gemessen	Gerechnet
(210) (100)	33° 4'	33° 4'
(210) (010)	56 56	—
(101) (100)	—	53 21
(101) (001)	—	36 39
(011) (010)	45 54	—
(011) (001)	—	44 6
(212) (100)	—	52 6
(212) (010)	68 39	68 45
(212) (001)	—	41 36

Siehe die Projection Fig. 4.

5. Ameisensaurer Strontian. $\text{SrO} \cdot \text{FoO}_3 + 2\text{aq}$.

Rhombisch, $a : b : c = 0 \cdot 6076 : 1 : 0 \cdot 5949$ (Heusser).

Mit tetraëdrischer Hemiëdrie in enantiomorphen Combinationen.

Beobachtete Formen: Pinakoid: $b = \{010\}$, Prisma: $p = \{110\}$,
Doma: $q = \{011\}$, Tetraëder: $o = k \{111\}$. — $o_{\frac{1}{2}} = k \{12\bar{1}\}$;
besondere Theilbarkeit nicht beobachtet.

Ich setze nun: $a' : b' : c' = 1 : 0 \cdot 8404 : 0 \cdot 7660$, $a' = 2c$, $b' = b$,
 $c' = \frac{3}{2} a$, Axe b' aufrecht; so werden die Indices der Flächen:

Pinakoid: $b = \{010\}$, wie früher,

Domen: $p = \{023\}$, früher $\{110\}$,

„ $q = \{210\}$, „ $\{011\}$,

„ $o = k \{423\}$, „ $k \{111\}$,

— $o_{\frac{1}{2}} = k \{44\bar{3}\}$, „ $k \{12\bar{1}\}$.

Damit ist der ameisensaure Strontian auf eine dem Baryt und Bleisalz genau gleiche Grundgestalt zurückgeführt, was darum bemerkenswerth ist, weil das Eintreten der zwei Äquivalente Krystallwasser in die Verbindung keinen anderen Einfluss auf die Krystallform derselben hat, als dass es das Auftreten der eigenthümlich hemiëdrischen Combinationsform bedingt.

Die vorzüglichsten Winkel der Normalen sind:

	Gemessen	Gerechnet
(210) (100)	—	30° 43'
(210) (010)	59° 13'	—
(023) (010)	58 43	—
(023) (001)	—	31 17
(423) (100)	—	48 53
(423) (010)	—	66 58
(423) (001)	—	49 53
(443) (100)	—	57 1
(443) (010)	—	49 38
(443) (001)	—	57 47

Siehe die Projection Fig. 5.

Die zufällige nahe Übereinstimmung der Winkel (210) (100) und (023) (001), (423) (100) und (423) (001) etc., bringt es mit sich, dass die Krystalle bei entsprechender Flächenentwicklung als tetragonal betrachtet werden könnten, wie es Kopp gethan hat.

6. Ameisensaures Zinkoxyd. $\text{ZnO} \cdot \text{FoO}_3 + 2\text{aq}$.

Monoklinoëdrisch, $a : b : c = 1 \cdot 3067 : 1 : 1 \cdot 2209$, $ac = 82^\circ 41$.

Beobachtete Formen: Klinopinakoid: $a = \{100\}$, Endfläche: $c = \{001\}$, Prisma: $p = \{110\}$, Klinodoma: $r' = \{\bar{2}01\}$, Hemiorthotyp: $o' = \{\bar{1}11\}$.

Beobachtet sind die Winkel der Normalen:

p zu p über b :	$75^{\circ}28'$
p „ c	$85\ 32$
r' „ c	$67\ 46$
o' „ c	$59\ 56$

Ich lege ein rechtwinkliges Axensystem zu Grunde, und nenne: $a = \{100\}$, $p = \{101\}$, $r' = \{\bar{2}10\}$, so ergibt sich:

(101)	(100)	$52^{\circ}16'$
(100)	(c)	$82\ 41$
$(\bar{1}00)$	$(\bar{2}10)$	$29\ 33$

$$\text{ferner: } \frac{c}{a} = \cotg 52^{\circ}16' = 0.7738$$

$$\frac{b}{a} = \frac{1}{2} \cotg 29\ 33 = 0.8819$$

$$a : b : c = 1 : 0.8819 : 0.7738;$$

$$\text{ferner: } c = \{170\}, o' = \{\bar{1}11\}.$$

	Gemessen	Gerechnet
(170) (100)	$82^{\circ}41'$	$82^{\circ}49'$
(170) $(\bar{1}11)$	$59\ 56$	$59\ 54$
$(\bar{1}11)$ $(\bar{1}00)$	—	$59\ 49$
$(\bar{1}11)$ (010)	—	$55\ 14$
$(\bar{1}11)$ (001)	—	$49\ 28$

Siehe Fig. 6.

Die Krystallform des Ameisensäuren Zinkoxydes lässt sich somit ganz ungezwungen auf eine Grundgestalt beziehen, welche mit der der übrigen bisher besprochenen Verbindungen vollkommen übereinstimmt; nur tritt auch hier, wie im vorigen Salze, ein hemiëdrischer Combinationscharakter auf.

7. Ameisensaures Manganoxydul. $MnO.FeO_3 + 2aq.$

Schon von Heusser als isomorph dem Zinksalze beschrieben und mit den bei diesem beobachteten Flächen, aber ohne überzeugende Messungen, welche bei der gewöhnlichen Beschaffenheit der Krystalle nicht möglich sind.

Ich fand an schönen Exemplaren folgende Flächen und Winkel der Normalen:

$a = \{100\}$, $p = \{101\}$. $r' = \{\bar{2}10\}$ $c = \{170\}$, $o' = \{\bar{1}11\}$; ferner eine nicht näher bestimmbare Fläche: $r = \{hko\}$.

($\bar{2}$ 10)	($\bar{1}$ 00)	29°37'
($\bar{2}$ 10)	(170)	68 1 \widetilde{ca}
(101)	(100)	32 3
(101)	($\bar{1}$ 01)	73 30
(101)	($\bar{2}$ 10)	37 43
($\bar{1}$ 01)	(170)	94 43
(101)	($\bar{1}$ 11)	34 23

Siehe die Projection Fig. 7.

$$a : b : c = 1 : 0.8796 : 0.7790.$$

Die Isomorphie dieses Salzes mit dem vorigen, und somit die Giltigkeit alles dort Gesagten, erhellt hieraus klar.

8. Ameisensaures Kadmiumoxyd. $\text{CdO} \cdot \text{FoO}_3 + 2 \text{aq.}$

Monoklinoëdrisch, $a : b : c = 1.3232 : 1 : 1.2245$, $ac = 82^\circ 33'$.
Isomorph dem Zinksalze (Kopp).

Beobachtete Formen: Klinopinakoid: $a = \{100\}$, Endfläche: $c = \{001\}$, Prisma: $p = \{110\}$, Doma: ${}^2r' = \{\bar{2}01\}$, Hemiorthotype: $o = \{111\}$, $o' = \{\bar{1}11\}$; Fläche c meist vorherrschend.

Beobachtet sind die Winkel der Normalen:

$$\begin{aligned} p \text{ zu } p \text{ an } b &= 74^\circ 30' \\ a \text{ „ } c &= 82 \text{ } 53. \end{aligned}$$

So wie früher setze ich rechtwinklige Axen voraus, $a = \{100\}$, $c = \{170\}$, $p = \{101\}$, ${}^2r' = \{\bar{2}10\}$, $o, o' = \{111\}$, und berechne:

$$a : b : c = 1 : 0.8698 : 0.7604.$$

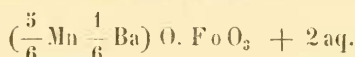
($\bar{2}$ 10)	($\bar{1}$ 00)	29°34'
(111)	(100)	60 13, Kopp findet 59°37' 3
(111)	(010)	33 11 „ „ 56 48 3
(111)	(001)	49 13 „ „ $\left. \begin{array}{l} 49 \text{ } 54 \\ 46 \text{ } 23 \end{array} \right\}$

Siehe Fig. 8.

9. Ameisensaurer Zinkoxydbaryt. $(\frac{6}{7} \text{Zn} \frac{1}{7} \text{Ba}) \text{O} \cdot \text{FoO}_3 + 2 \text{aq.}$

Wurde von Heusser eingliedrig befunden, aber mit mehreren nicht bestimmabaren Flächen. Es wäre also wohl eine nochmalige genauere Untersuchung desselben wünschenswerth, ehe man etwas bestimmtes darüber sage. Es wäre jedenfalls sehr auffallend, wenn die Mischung zweier sich in ihren Krystallformen so nahe stehenden Salze eine so gewaltige Änderung der Gestalt herbeiführen sollte, um so mehr, als die folgende ganz ähnlich zusammengesetzte Verbindung ein ganz gesetzliches Verhalten zeigt.

10. Ameisensaurer Manganoxydulbaryt.



Monoklinoëdrisch, $a:b:c = 1 \cdot 3161 : 1 : 1 \cdot 2075$, $ac = 82^\circ 28'$.

Isomorph dem Zinksalze und den übrigen (Heusser).

Beobachtete Flächen: Klinopinakoid: $a = \{100\}$, Orthopinakoid: $b = \{010\}$, Endfläche: $c = \{001\}$, Prisma: $p = \{110\}$, Klinodoma: $2r' = \{201\}$, Hemiorthotype: $o = \{111\}$, $o' = \{\bar{1}11\}$; Theilbarkeit parallel p .

Die beobachteten Winkel der Normalen sind:

p zu p an b	$= 74^\circ 56'$
a „ c	$= 82 \ 28$
a „ $2r'$	$= 30 \ 11$
o' „ c	$= 59 \ 40.$

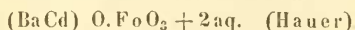
Rechtwinklige Axen vorausgesetzt und $a = \{100\}$, $b = \{001\}$, $c = \{170\}$, $2r' = \{210\}$, $p = \{101\}$, $o, o' = \{111\}$ genommen, ergibt sich: $a:b:c = 1 : 0 \cdot 8597 : 0 \cdot 7664$, gerechnet aus pp und $a2r'$; ferner:

(170) (100)	$83^\circ 0'$ beobachtet	$82^\circ 28'$
(170) (111)	$59 \ 42$ „	$59 \ 40$
(111) (100)	$60 \ 14$, Heusser berechnet	$59^\circ 40'$
(111) (010)	$54 \ 43$ „	$56 \ 29$
(111) (001)	$49 \ 38$ „	$\left. \begin{array}{l} 50 \ 20 \\ 46 \ 40 \end{array} \right\}$

Siehe die Projection Fig. 9.

Es gilt natürlich von diesem Salze dasselbe, was über die damit isomorphen Verbindungen bereits gesagt wurde.

11. Ameisensaurer Kadmiumoxydbaryt.



Die Krystallform dieses Salzes ist nicht ganz klar (s. Sitzungsberichte XXXVII, 386), doch lässt sie sich so aufstellen, dass sie im Allgemeinen mit denen der vorhergehenden übereinstimmt. Man braucht nur die Unebenheiten der Flächen zu vernachlässigen, welche sich durch die um circa $3-6^\circ$ gegen einander geneigten Bilder des reflectirten Fadenkreuzes auf denselben bemerkbar machen, und statt aa' eine mittlere Fläche a , statt $p-\pi$ eine entsprechende p anzunehmen, so wird:

$$a p = 44^{\circ}30'$$

$$r r' = 61 \ 30$$

$$a = \{001\}, p = \{010\}, r = \{210\}, o = \{\bar{4}1\bar{3}\}.$$

und es stimmt diese Form offenbar mit denen aller vorigen arsen-sauren Salze überein. Fig. 10 gibt die Projection des Salzes nach der ursprünglich von mir gewählten, Fig. 11 nach der neuen Aufstellung.

Die Berechnung eines Axenverhältnisses für die neue Aufstellung würde ergeben: $a' : b' : c' = 1 : 0.8404 : 0.8355$, doch hat sie bei der obwaltenden Unsicherheit der Beobachtungen wenig Werth. Schon aus dem Umstande, dass die Fläche o nur als Flächenpaar beobachtet wurde, liess sich vermuthen, dass auch diese Verbindung zwei Äquivalente Krystallwasser enthalte, da diese sich in den andern Verbindungen immer durch den hemiädrischen Combinationshabitus bemerkbar machen, welchen sie den Gestalten aufdrücken. Diese Vermuthung wurde auch durch die directe Bestimmung bestätigt.

Die Berechtigung zur Umsetzung der Projection Fig. 10 in die Fig. 11 ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung der Winkel des Kadmiumoxydbaryts mit denen am einfachen Barytsalze.

Hauptwinkel

Substanz	Parameterverhältniss $a:b:c$	(011)	(01 $\bar{1}$)	(101)	(10 $\bar{1}$)	(210)	($\bar{2}$ 10)
Ba O. Fo O ₃ .	1 : 0.8638 : 0.7630	96° 36'	103° 10'	120° 48'			
Pb O. Fo O ₃ .	1 : 0.8438 : 0.7416	97 22	106 32	118 42			
Ca O. Fo O ₃ .	1 : 0.7399 : 0.7006	96 38	109 58	113 0			
Li O. Fo O ₃ .	1 : 0.7680 : 0.7442	91 48	106 42	113 52			
Sr O. Fo O ₃ + 2H ₂ O.	1 : 0.8404 : 0.7660	93 18	103 6	118 30			
Zn O. Fo O ₃ + 2H ₂ O.	1 : 0.8819 : 0.7738	97 28	104 32	120 34			
Mn O. Fo O ₃ + 2H ₂ O.	1 : 0.8796 : 0.7790	96 56	104 10	120 46			
Cd O. Fo O ₃ + 2H ₂ O.	1 : 0.8698 : 0.7604	97 40	105 30	120 12			
$\left. \begin{matrix} \frac{5}{6} \text{Mn} \\ \frac{1}{6} \text{Ba} \end{matrix} \right\} \text{O. Fo O}_3 + 2\text{H}_2\text{O.}$	1 : 0.8397 : 0.7664	96 34	105 4	119 38			
(Ba Cd) O. Fo O ₃ + 2H ₂ O.	1 : 0.8404 : 0.8355	90 18	100 14	118 30			

Haftl. Die Krystallformen der arsenisauren Salze.

